

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 668 951

(21) N° d'enregistrement national :

90 14128

(51) Int Cl⁵ : B 01 J 37/20; C 10 G 47/06

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 12.11.90.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 15.05.92 Bulletin 92/20.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

(72) Inventeur(s) : Dufresne Pierre, Mignard Samuel et
Bigéard Pierre-Henri.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) Procédé d'activation de catalyseurs d'hydrocraquage.

(57) L'invention concerne un procédé d'activation d'un cata-
lyseur d'hydrocraquage.

Elle est caractérisée en ce que le catalyseur est activé
par du soufre et par de l'azote dans la zone d'hydrocra-
quage en présence d'une fraction pétrolière légère renfer-
mant du soufre et de l'azote, et en présence éventuelle de
composés additionnels soufrés et azotés, les teneurs en
soufre et en azote de la fraction pétrolière et des composés
additionnels étant plus ou moins élevées selon que le cata-
lyseur est -soit destiné à être présulfuré dans la zone d'hy-
drocraquage (in-situ) -soit a été présulfuré en dehors de la
zone d'hydrocraquage (ex-situ).

FR 2 668 951 - A1



La présente invention concerne un procédé d'activation de catalyseurs d'hydrocraquage dans des unités d'hydrocraquage de coupes pétrolières. Cette activation se réalise en phase liquide en injectant sur le catalyseur une coupe pétrolière légère de type kérosène ou gazole, avant de traiter la charge nominale de l'unité, dans le but d'assurer au mieux la sulfuration des oxydes présents dans le catalyseur ainsi que le contrôle de l'activité des sites acides présents sur le catalyseur frais.

L'hydrocraquage est un procédé catalytique de craquage des hydrocarbures en présence d'hydrogène. Il permet la conversion de distillats moyens ou lourds et éventuellement de résidus désasphaltés (atmosphériques ou sous vide) en essence, carburéacteur et gazole suivant les besoins géographiques et saisonniers des marchés. Il peut aussi être utilisé pour obtenir des hydrocarbures légers (propane, butane) ou des bases pour huiles moteur dont les qualités viscosimétriques sont améliorées. L'hydrocraquage, comme le craquage catalytique, permet de convertir des coupes lourdes en produits légers plus valorisables, mais dans des conditions très différentes. L'hydrocraquage travaille à des températures relativement basses (350 à 430°C et sous une forte pression partielle d'hydrogène (50 à 150 bars). Suivant la nature des charges à traiter, des produits recherchés et des performances des catalyseurs, plusieurs schémas de procédés ont été conçus. Quel que soit le type de procédé, on distingue toujours deux sections :

- une section **haute pression** comprenant un ou plusieurs fours destinés à chauffer la charge et l'hydrogène, un ou plusieurs réacteurs, un condenseur, un séparateur gaz-liquide, un compresseur de gaz de recyclage ;

- une section **basse pression** assurant la stabilisation et le fractionnement des produits de réaction.

Les schémas de procédé peuvent être divisés en deux catégories : le

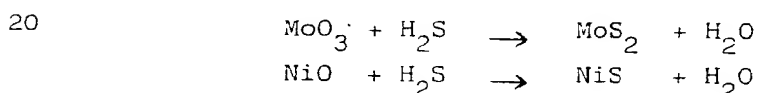
schéma de procédé dit "une étape" ou "série flow" et le schéma de procédé dit "deux étapes" ou "à séparation intermédiaire". Dans le procédé "série flow", la charge est surtout préalablement hydrotraitée sur un catalyseur d'hydrotraitement pour réaliser les réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodéazotation et d'hydrogénation des aromatiques (hydrotraitement de la charge), ainsi qu'éventuellement de l'hydrocraquage; puis les effluents de première étape, y compris les gaz, sont admis sur un deuxième catalyseur, beaucoup plus acide, qui réalise des réactions de conversion (hydrocraquage). Le second schéma comporte deux étapes, et on procède à une séparation intermédiaire de H_2S et NH_3 avant la deuxième étape, ce qui permet de "protéger" le catalyseur d'hydrocraquage des fortes pressions partielles de H_2S et NH_3 . Les avantages de l'un ou l'autre des schémas dépendent notamment de la flexibilité requise et des caractéristiques de la charge.

Une unité d'hydrocraquage utilise souvent plusieurs types de catalyseurs. En règle générale, les catalyseurs situés en tête sont optimisés pour réaliser les réactions d'hydrotraitement. A ce titre, ils contiennent une association de métaux des groupes VI B (Mo et W) et VIII (Ni et Co), et de préférence les couples Ni Mo et Ni W. Ces métaux sont déposés à l'état d'oxydes sur un support qui est souvent une alumine ou un oxyde mixte silice-alumine, ou éventuellement d'autres oxydes mixtes contenant notamment du titane, du bore, du magnésium, du zirconium. Ces catalyseurs peuvent également contenir du phosphore ou au moins un halogéné comme le fluor. Ces catalyseurs sont commercialisés et chargés dans les réacteurs alors que les métaux sont sous forme d'oxydes ; la phase active est un sulfure mixte des métaux des groupes VI B et VIII de structure bien particulière. La procédure de mise en marche des unités comporte donc une phase de présulfuration, qui doit être conduite avec beaucoup d'attention.

Alors que les lits catalytiques situés dans la première étape réalisent surtout les réactions d'hydrotraitement, les lits

catalytiques situés en deuxième étape doivent réaliser une bonne partie de l'hydrocraquage de la charge. A ce titre, on utilisera en général des catalyseurs qui disposent d'une fonction acide plus forte que ceux situés en 1ère étape. Cette acidité est apportée par une
5 silice alumine amorphe ou cristallisée, ou éventuellement par l'utilisation de dopants halogénés comme le fluor. Les zéolites qui sont des silices aluminées cristallisées, et se caractérisent par une acidité forte, sont également largement utilisées au niveau industriel. Ces catalyseurs contiennent de plus une fonction
10 hydrogénante qui peut être soit apportée par un métal noble de type Palladium ou Platine, soit comme précédemment par un mélange d'oxydes des métaux des groupes VI B et VIII. Dans ce dernier cas la procédure d'activation doit également comporter une phase soignée de sulfuration de ces phases oxydes.

15 Cette étape de sulfuration fait partie intégrante de la procédure globale de la mise en oeuvre de l'unité. La présulfuration peut se conduire selon différents protocoles opératoires. Les réactions chimiques correspondantes peuvent s'écrire de la façon suivante, dans le cas d'un catalyseur contenant du nickel et du molybdène :



L'agent sulfurant peut être le sulfure d'hydrogène H_2S ou un autre composé sulfuré, comme par exemple le sulfure de carbone, le diméthyl sulfure, le diméthyl disulfure, des mercaptans, etc ...

25 Ces procédures de sulfuration peuvent se classer selon deux classes différentes : celles qui réalisent cette réaction de sulfuration en phase gaz ou celles qui utilisent une phase liquide. Industriellement les deux types de protocoles sont pratiqués.

La procédure phase liquide fait l'objet du brevet de la demanderesse

EP-B-64429 où il est montré qu'une présulfuration au moyen d'une coupe de type gazole additionnée d'un composé sulfuré comme par exemple le diméthyl disulfure permet d'obtenir des catalyseurs plus actifs que ceux obtenus après présulfuration en phase gaz avec un mélange sulfure d'hydrogène/hydrogène. Le procédé décrit dans le brevet précité se caractérise notamment par le fait que la coupe gazole est exempte de composés insaturés oléfiniques ou dioléfiniques, que le composé sulfuré est injecté à relativement basse température (inférieure à 180°C) et que la température est ensuite élevée progressivement selon une procédure par étapes jusqu'à une température supérieure à 300°C. Dans cette procédure, l'apport de soufre s'effectue de l'extérieur en utilisant un précurseur sulfuré ajouté en mélange à la charge.

Un autre moyen d'introduire le soufre est décrit dans le brevet d'EURECAT US-A-4.719.195 . Il consiste en l'incorporation du soufre directement avec le catalyseur frais grâce à un précurseur sulfuré approprié comme un polysulfure organique. La procédure de sulfuration proprement dite, qui permet la conversion des oxydes métalliques en sulfures s'effectue dans l'unité, sans un nécessaire apport exogène de soufre, soit en phase gaz sous hydrogène ou un gaz riche en hydrogène, soit en phase liquide en présence d'une coupe pétrolière légère et d'un gaz riche en hydrogène.

L'application des procédures en phase liquide telles que précédemment décrites n'est pas possible aux unités d'hydrocraquage. En effet la procédure de sulfuration en phase liquide nécessite la mise en contact d'une coupe pétrolière légère (kérosène ou de préférence gazole) à des températures d'au moins 300°C, voire de 330 à 350°C. Ce niveau thermique est nécessaire pour assurer une bonne transformation des oxydes en sulfures. Or, les unités d'hydrocraquage contiennent au moins un type de catalyseur disposant d'une fonction acide forte apportée par exemple par une zéolite. Dans ces conditions ce catalyseur risque d'engendrer un craquage de la coupe hydrocarbure dès

les températures de 250 à 300°C. Cette réaction incontrôlée peut provoquer des inconvénients graves ; d'une part le catalyseur risque d'être endommagé et de se désactiver prématurément par cokage car il aura fonctionné alors que sa fonction hydrogénante n'est pas opérationnelle, car non sulfurée parfaitement ; d'autre part, au niveau du procédé, le phénomène est dangereux car la réaction exothermique de craquage peut s'auto-accélérer et aboutir à des excursions thermiques (phénomène dit de "run away") qui endommageraient le catalyseur, puis les réacteurs et pourraient même provoquer une explosion de l'unité.

15

La présente invention décrit le moyen de réaliser néanmoins cette procédure en phase liquide, qui est préférable à la procédure phase sèche en ce qui concerne la qualité de la sulfuration, tout en évitant la réaction intempestive de craquage due aux sites acides du catalyseur. La procédure permet un contrôle de l'activité du catalyseur d'hydrocraquage et comporte une étape de passivation des sites acides. Celle-ci peut se réaliser de deux façons différentes.

20

1/ Selon la première méthode : le soufre et l'azote nécessaire aux catalyseurs sont introduits "in situ" dans la zone où sera faite l'hydrocraquage : un composé contenant de l'azote est injecté avec la coupe pétrolière de façon à assurer la passivation des sites acides par ce composé azoté de même que le composé sulfuré aussi injecté avec cette coupe pétrolière assure la sulfuration des oxydes.

25

2/ Selon la seconde méthode, le soufre et l'azote nécessaires à la sulfuration et à la passivation sont déposés sur le catalyseur frais avant son chargement dans le réacteur d'hydrocraquage donc "ex situ". La procédure d'activation en phase liquide qui sera effectuée dans le réacteur d'hydrocraquage permettra d'assurer alors la sulfuration complète des oxydes sans réaction intempestive due aux sites acides, grâce à la pré-passivation ex-situ par le composé azoté.

30

La première méthode est détaillée ci-après. Après chargement dans le ou les réacteurs de l'unité d'hydrocraquage, du catalyseur ou des

différents types de catalyseurs dont l'un au moins est un catalyseur d'hydrocraquage, l'unité est purgée par l'azote, puis par l'hydrogène et ensuite pressurisée jusqu'à la pression nominale de l'unité ou éventuellement une pression intermédiaire, soit entre 0,3 et 30 MPa (Méga Pascal) et plus généralement entre 1 et 20 MPa. Un test de dépressurisation rapide peut être effectué à ce stade. Les lits catalytiques sont ensuite chauffés sous hydrogène jusqu'à une température inférieure à 250°C et de préférence inférieure à 180°C. La charge liquide est alors injectée. La zone de température préférée pour l'injection est de 120 à 180°C. La charge liquide, qui est distincte de la charge nominale de l'unité, est constituée principalement d'une coupe pétrolière de type kérosène (ou jet fuel) ou de préférence gazole (ou diesel), issue de la colonne de distillation atmosphérique. On évitera les coupes issues de la conversion de coupes plus lourdes, comme les gazoles issus des procédés de viscoréduction ou de craquage catalytique. Cette coupe est en effet de préférence exempte de dioléfines et d'oléfines et a en conséquence un indice de brome inférieur à 5, de préférence inférieur à 2, l'indice de brome étant mesuré selon la norme ASTM référence D 1159 et une teneur en azote inférieure à 0,15% de préférence inférieure à 0,2% poids. Cette charge, destinée à assurer la sulfuration des catalyseurs (donc ici sulfuration "in situ") comporte une teneur en soufre comprise entre 0,1 et 5 % poids et de préférence comprise entre 0,3 et 3 % poids, soit que ce soufre soit contenu naturellement dans la coupe pétrolière, soit de préférence qu'il ait été partiellement introduit grâce à divers composés sulfurés comme ceux solubles dans les coupes pétrolières. Ainsi le soufre de carbone, les sulfures comme le diméthyl sulfure, les disulfures comme le diméthyl disulfure, les composés thiophéniques, les mercaptans, les polysulfures organiques ou des composés contenant du soufre associé à d'autres fonctions comme les fonctions alcools, ou tout autre composé sulfuré susceptible de se transformer dans ces conditions de pression d'hydrogène et de température et en présence d'un catalyseur en

sulfure d'hydrogène. Du soufre colloïdal en suspension stable dans une coupe pétrolière peut également être utilisé.

5 D'autre part il est nécessaire d'injecter un composé azoté, à une température inférieure à 270°C et de préférence inférieure à 230°C. Ce composé azoté est choisi parmi le groupe des composés solubles dans les hydrocarbures. On peut citer les amines primaires, secondaires, tertiaires, des composés contenant un ammonium quaternaire, les arylamines comme les composés de la famille de l'aniline, les pyrroles et ses homologues, les pyridines, les nitriles, les urées et les thiourées, les dérivés nitrés, nitreux ou nitrosés, ou tout autre
10 composé basique ou susceptible de se transformer en composé basique, notamment l'ammoniac, sous pression d'hydrogène, à chaud et en présence d'un catalyseur. On pourra également injecter ce composé sous forme gaz dans le circuit de l'hydrogène. Ce gaz peut être par exemple l'ammoniac.

15 L'injection de soufre et d'azote peut être contrôlée par des dosages à la sortie du réacteur. On pourra ainsi mesurer la teneur en hydrogène sulfuré dans le gaz de recyclage de l'unité et veiller à ce qu'elle soit supérieure à 0,1 % volume avant de porter la température des lits catalytiques au-delà de 200°C et supérieure à 0,5 % avant de porter la
20 température au-delà de 270°C. En effet une teneur trop faible en sulfure d'hydrogène à haute température aurait pour conséquence de favoriser la réaction de réduction des oxydes du catalyseur au détriment de leur sulfuration, ce qui est connu pour être
25 préjudiciable à l'activité catalytique. On pourra ainsi mesurer la teneur en ammoniac dans l'eau de lavage des effluents, à la sortie du réacteur et vérifier que cette teneur soit supérieure à 0,2 % poids et de préférence supérieure à 0,5 % poids avant de porter la température du catalyseur d'hydrocraquage au-delà de 230°C. En effet à une température inférieure à 230°C, il n'y a aucun risque de craquage d'une coupe type gazole sur un catalyseur d'hydrocraquage. Au-delà de cette température il faut s'assurer que les lits catalytiques aient

bien été traversés par le composé azoté et qu'ainsi le catalyseur soit passivé.

5 Le débit de charge liquide, exprimé en mètres cubes de charge par mètre cube de catalyseur et par heure, peut être compris entre 0,1 et 10, et de préférence entre 0,2 et 5. Le débit d'hydrogène - ou de gaz riche en hydrogène - exprimé en mètre cube d'hydrogène gazeux TPN par mètre cube de charge liquide est compris entre 50 et 2 000 et de préférence entre 200 et 1 500.

10 La procédure d'activation est ensuite poursuivie en montant la température progressivement à une vitesse de 1 à 100°C/heure et de préférence de 5 à 50°C/heure, soit directement jusqu'au palier final de température, soit en respectant des paliers intermédiaires, selon des protocoles décrits dans le brevet français n°EP.B.64429 La température du palier final est comprise entre 280 et 400°C et de
15 préférence entre 310 et 370°C, et le temps est de quelques heures.

La procédure d'activation est alors terminée et l'on peut commencer à injecter la charge nominale de l'unité, un distillat sous vide par exemple, en remplacement de la coupe pétrolière utilisée pour l'activation.

20 La seconde méthode d'activation en phase liquide d'une unité contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage est originale en ce sens que le soufre et l'azote nécessaires à la sulfuration des oxydes et à la passivation des sites acides sont introduits sur le catalyseur à l'issue de sa fabrication et avant chargement dans le réacteur donc
25 "ex situ". On utilisera avantageusement les produits soufrés et azotés décrits précédemment.

L'objet de la présente invention est alors l'activation en phase liquide de catalyseurs contenant déjà du soufre et de l'azote avant chargement de la charge à traiter dans l'unité. La procédure est

décrite ci-après. L'unité d'hydrocraquage peut comporter deux grands types de catalyseur. Ceux qui comportent une fonction acide faible, comme les catalyseurs dits d'hydrotraitement composés par exemple de nickel ou cobalt, de molybdène ou de tungstène, d'alumine et éventuellement d'autres éléments comme le phosphore, le fluor, le silicium, le bore, doivent contenir de 1 à 20 % poids de soufre et de préférence de 3 à 15 % poids, et au maximum 5 % d'azote et de préférence moins de 1 % poids. Ceux qui comportent une fonction acide forte comme les catalyseurs dits d'hydrocraquage, dont le support est une silice alumine amorphe ou cristallisée (zéolite) et contenant en général nickel ou cobalt et du molybdène ou tungstène, aluminium et éventuellement silicium, phosphore, fluor, bore ou tout autre additif convenable, doivent contenir de 1 à 20 % poids de soufre et de 0,05 à 10 % poids d'azote et de préférence de 3 à 15 % poids de soufre et de 0,1 à 3 % poids. Les catalyseurs sont chargés dans l'unité qui est ensuite purgée sous azote, puis sous hydrogène et ensuite pressurisée selon les procédures habituelles. Les lits catalytiques sont ensuite portés à une température inférieure à 250°C et de préférence inférieure à 180°C. La charge liquide est alors injectée. La zone de température préférée pour l'injection se situe de 120 à 180°C. Cette charge liquide, distincte de la charge nominale de l'unité, est une coupe pétrolière de type kérosène ou gazole, de préférence issue de la colonne de distillation atmosphérique, d'indice de brome inférieur à 5 et de préférence inférieur à 2, de point final de distillation inférieur à 450°C et de préférence inférieur à 400°C, de teneur en soufre supérieure à 0,1 % poids et de préférence supérieure à 0,3 % poids et de teneur en azote inférieure à 0,5 % poids et de préférence inférieure à 0,2 % poids. Les ajouts de soufre et d'azote à cette charge ne sont pas nécessaires, car le catalyseur en contient déjà suffisamment. Les conditions opératoires, en ce qui concerne les débits de liquide et de gaz sont analogues à ce qui vient d'être décrit pour la première procédure d'activation.

La température du catalyseur est augmentée lorsque le liquide apparaît

au niveau du séparateur haute pression à raison d'une pente comprise entre 1 et 100°C/heure et de préférence de 5 à 50°C/heure jusqu'à un palier final compris entre 310 et 370°C, dont la durée est de quelques heures. La montée en température peut être aussi discontinue en respectant différents paliers de température. A la fin de cette étape, le catalyseur est alors activé et la charge de l'unité peut alors être injectée, de préférence de manière progressive. Il faut noter que pendant la phase d'activation, la charge liquide est de préférence recyclée, après passage dans les réacteurs, jusqu'au bac de charge, afin d'une part d'économiser du gazole, et d'autre part parce qu'une légère perte de soufre se produit par dissolution et qu'il peut être préférable alors de récupérer ce soufre aux fins de la sulfuration, en le recyclant sur les catalyseurs.

Il faut noter aussi l'existence d'une réaction exothermique pendant cette phase d'activation due à une transformation des oxydes en sulfures. Ce phénomène est généralement notable à une température comprise entre 50 et 200°C. L'augmentation de température correspondante est plus importante si la charge liquide n'a pas encore été injectée, l'évacuation des calories étant moins efficace en phase sèche qu'en phase liquide.

Ces deux procédures telles que décrites précédemment peuvent aussi être utilisées conjointement. Ainsi on peut avoir recours à une injection extérieure de composés sulfuré et azoté, en utilisant un catalyseur déjà présulfuré et déjà passivé. On peut également ne réaliser que la présulfuration des catalyseurs avant chargement dans l'unité et avoir recours à une injection de composé azoté pendant la phase d'activation des catalyseurs.

Lorsque l'unité comporte plusieurs réacteurs en série ou en parallèle, ce qui est fréquemment le cas pour des unités d'hydrocraquage, les procédures d'activation des catalyseurs différents ou identiques de chaque réacteur, et notamment les élévations de température, peuvent

être simultanées et identiques dans chaque réacteur, ou décalées dans le temps. Dans le cas où l'unité comporte deux réacteurs, et si le fonctionnement de l'unité le permet, on peut procéder d'abord à l'activation, au moins partielle, du 2ème réacteur, puis opérer celle du 1er réacteur et enfin terminer l'activation de l'ensemble des lits catalytiques.

Les exemples ci-après illustrent de façon non exhaustive la présente invention.

Exemple 1

Deux catalyseurs de la société PROCATALYSE sont utilisés : l'un est le HR 348 composé de 2,7 % d'oxyde de nickel, de 16,5 % d'oxyde de molybdène, le support étant une alumine ; l'autre, le HYC 642, composé de 2,6 % d'oxyde de nickel, de 12,7 % d'oxyde de molybdène, contient également une zéolite de type Y.

Ces catalyseurs sont chargés dans une unité de test catalytique comprenant deux réacteurs, à raison de 50 ml de HR 348 dans le premier réacteur et de 50 ml de HYC 642 dans le second réacteur. Les densités de chargement des 2 catalyseurs sont respectivement de 0,88 et 0,82.

La charge utilisée pour réaliser les tests d'hydrocraquage est un distillat sous vide dont l'analyse est fournie au tableau 1 :

Tableau 1	Densité (d_4^{15})	0,905
	Viscosité à 100°C (cSt ou mm ² /s)	5,4
	Soufre (% poids)	1,6
	Azote (% poids)	0,065
	Distillation (°C) (point initial)	345
	ASTM D 2887 (point 50 %)	425
	(point final)	562

La charge utilisée pour réaliser l'activation en phase liquide est un gazole atmosphérique dont l'analyse est fournie au tableau 2 :

5	Tableau 2	Densité d ₄ ¹⁵	0,839
		Soufre (% poids)	0,40
		Azote (% poids)	0,015
		Indice de brome (g/100 g)	41
		Distillation °C point initial	150
10		ASTM D 2887 " 50 %	288
		" final	395

Le mode opératoire utilisé pour les tests d'activité catalytique est décrit ci-après. Les catalyseurs sont chargés dans l'unité. La pression est ajustée à 13 MPa et le débit d'hydrogène à 28 litres TPN/heure. Le protocole d'activation, tel que décrit dans les exemples ci-après, est appliqué. Lorsque à la fin de la procédure d'activation, la température est de 150°C, le débit d'hydrogène est porté à 85 litres TPN/heure. La charge distillat sous vide est alors introduite à un débit de 85 ml/heure et la température des catalyseurs HR 348 et HYC 642 est ensuite portée respectivement à 385°C et à 380°C à raison de 40°C/heure en commençant par le premier catalyseur et en maintenant un décalage de 2 heures entre les deux courbes d'évolution des températures. Après une mise en régime de 72 heures, la performance est mesurée en terme de conversion nette. Celle-ci s'exprime par la quantité de produits formés au cours de la transformation d'hydrocraquage dont le point d'ébullition est inférieur à 360°C. La définition exacte de la conversion, exprimée en %, est la suivante, sachant que a_i et a_f sont respectivement la proportion pondérale de produits dont le point d'ébullition est supérieur à 360°C dans la charge initiale et dans l'effluent final :

$$C = \frac{a_i - a_f}{a_i} \times 100$$

5 Pour la charge utilisée, la valeur de a_i est 0,95. Les performances catalytiques correspondant aux différentes méthodes d'activation sont rassemblées dans l'exemple 9.

Exemple 2

10 Cet exemple, non conforme à l'invention, décrit une procédure d'activation en utilisant les gaz H_2 , H_2S et NH_3 . Les catalyseurs HR 348 et HYC 642 sont chargés dans l'unité comme décrit dans l'exemple 1, et portés sous hydrogène pur à la température de 150°C. L'hydrogène est remplacé au profit d'un mélange H_2/H_2S de composition volumique 97/3 à un débit de 85 litres/heure. Après un temps de stabilisation de 2 heures, la température est portée à 340°C à une
15 vitesse de 30°C/heure, puis maintenue 2 h à 330°C, et enfin baissée à 150°C en 3 h environ. Le gaz mélange H_2/H_2S est remplacé par l'hydrogène et la procédure telle que décrite dans l'exemple 1 reprend.

Exemple 3

20 Cet exemple n'est pas conforme à l'invention. Il consiste en une activation en phase gaz de catalyseur présulfuré par un polysulfure organique et passivé par un composé azoté. Pour présulfurer le catalyseur HR 348, on prépare une solution de polysulfure organique de la façon suivante. Dans 5 volumes de white spirit sont introduits 5 volumes de TPS 37, produit fabriqué par ELF AQUITAINE et contenant
25 37 % poids de soufre. Le HR 348 est imprégné à sec par cette solution de telle façon que la teneur en soufre introduite soit de 7,5 % poids, et le solvant est évacué par chauffage sous azote à 150°C, puis sous pression réduite de 10 mm de mercure ^{soit 1333 Pa}. Le HYC 642 est imprégné de la même façon si ce n'est que la solution est composée de 50 % poids de white spirit, de 47,5 % poids de TPS 37 et de 2,5 % poids d'aniline.

Les teneurs en soufre et azote sont respectivement de 7,7 et 0,2 % poids. Les deux catalyseurs ainsi traités sont chargés dans l'unité de test à raison de 50 ml par réacteur. L'unité est chauffée sous hydrogène jusqu'à 150°C, maintenue 2 heures à cette température, puis chauffée jusqu'à 330°C à une vitesse de 30°C/heure, puis redescendue rapidement à 150°C. La procédure d'activation est alors terminée, et le protocole de test reprend alors tel que décrit dans l'exemple 1.

Exemple 4

Cet exemple n'est pas conforme à l'invention. Il décrit une procédure de sulfuration en phase liquide qui ne comporte pas de passivation des sites acides du catalyseur. Les catalyseurs frais à l'état oxyde sont chargés dans l'unité, puis chauffés à 150°C sous hydrogène. On injecte ensuite le gazole atmosphérique, dont les analyses sont décrites au tableau 2, qui a été additionné de 2 % poids de di-méthyl di-sulfure. La température est laissée à 150°C pendant 2 heures, puis portée à 330°C à raison de 30°C/heure, puis laissée à 330°C pendant 2 heures, puis redescendue pendant 3 heures environ à 150°C. Pendant la phase d'activation à 330°C, on a observé une difficulté à stabiliser les températures, ce qui est indicatif de la présence d'une réaction fortement exothermique. De plus aucun liquide n'est récolté au niveau du pot de recette, car le gazole est totalement converti en gaz légers. Cette procédure n'est donc pas à retenir car l'extrapolation industrielle en serait dangereuse à cause de la forte exothermie de la réaction de craquage qui se produit sur les sites non passivés de la zéolite. Nous avons néanmoins poursuivi la procédure en baissant la température à 150°C et en injectant le distillat sous vide comme pour les autres exemples.

Exemple 5

Cet exemple est conforme à l'invention et décrit une procédure d'activation d'un catalyseur chargé à l'état oxyde par un gazole

additionné de composés sulfuré et azoté.

Les catalyseurs sont chargés puis chauffés à 150°C sous hydrogène et le gazole atmosphérique (tableau 2), additionné de 2 % poids de di-méthyl di-sulfure et de 0,5 % poids d'aniline, est injecté à cette
5 température. La procédure est ensuite continuée comme à l'exemple 4. A 330°C, le gazole n'est alors pas craqué et 98 % du liquide est récupéré (le soufre du gazole et du di-méthyl di-sulfure est transformé en sulfure d'hydrogène). Après le palier à 330°C pendant 2 h, la température est baissée à 150°C puis le distillat sous vide
10 est injecté comme dans les autres exemples.

Exemple 6

Cet exemple est conforme à l'invention et reprend les conditions de l'exemple précédent en remplaçant les composés sulfurés et azotés par le diméthyl sulfure et le n butylamine. Les teneurs en soufre et azote
15 dans le gazole sont respectivement de 1,4 % et de 0,1 % poids, ce qui correspond aux conditions de l'exemple 5.

Exemple 7

Cet exemple n'est pas conforme à l'invention et décrit une procédure d'activation en phase liquide de catalyseurs présulfurés mais non
20 passivés. Les catalyseurs HR 348 et HYC 642 sont imprégnés par une solution 50/50 de white spirit et de TPS 37 puis traités à 150°C comme pratiqué dans l'exemple 3. La teneur en soufre est de 7,5 % poids pour le HR 348 et de 7,8 % poids pour le HYC 642. Ces deux catalyseurs sont chargés puis chauffés à 150°C. Le gazole atmosphérique, dont les
25 analyses sont portées au tableau 2, est ensuite introduit et la température portée à 330°C. Comme décrit dans l'exemple 4, on a observé une difficulté de stabilisation de température et l'absence de liquide à la sortie de l'unité due à une forte réaction de craquage. Après 2 h de palier, la température est baissée à 150°C et le

distillat sous vide introduit.

Exemple 8

5 Cet exemple, conforme à l'invention, décrit une procédure d'activation en phase liquide de catalyseurs présulfurés, et aussi passivés par un composé azoté. La procédure de conditionnement des catalyseurs avant
10 chargement dans l'unité reprend celle décrite à l'exemple 3. Le HR 348 contient 7,5 % poids de soufre et le HYC 642 contient 7,7 % poids de soufre et 0,2 % poids d'azote. Les catalyseurs sont chargés dans l'unité, chauffés à 150°C sous hydrogène. Le gazole atmosphérique, non additionné de composé azoté ou sulfuré, est injecté. Après 2 heures de
15 stabilisation, la température est portée à 330°C à raison de 30°C/heure, maintenue pendant 2 h, et redescendue à 150°C. Le distillat sous vide est alors injecté. Aucun craquage du gazole n'est observé pendant le palier à 330°C, comme dans le cas de l'exemple 5.

Exemple 9

15 Le tableau 3 reprend les conditions décrites dans les différents exemples et les résultats catalytiques mesurés en terme de conversion nette du gazole en produits de point d'ébullition inférieur à 360°C. Il apparaît que les procédures des exemples 4 et 7 engendrent une
20 mauvaise performance, sans doute due au fait que le craquage du gazole sur un catalyseur en cours de sulfuration provoque un cokage prématuré du catalyseur. D'autre part, la procédure serait inopérable dans une unité industrielle. Les meilleures performances sont obtenues dans les procédures utilisant le gazole, que le soufre et l'azote soient
25 introduits sous forme d'additifs ou gazole, ou qu'ils soient déjà présents sur le catalyseur avant chargement dans l'unité. Les procédures en phase gaz donnent des résultats notablement moins bons que les procédures phase liquide.

Tableau 3

	Exemple	Conditionnement		Activation				Conversion
								(% poids)
5	2	-	-	H ₂	-	H ₂ S	NH ₃	60
	3	Poly S*	Aniline	H ₂	-	-	-	62
	4	-	-	H ₂	Gazole	DMDS*	-	25
	5	-	-	H ₂	Gazole	DMDS	Aniline	76
	6	-	-	H ₂	Gazole	DMS*	NBA*	71
10	7	Poly S	-	H ₂	Gazole	-	-	29
	8	Poly S	Aniline	H ₂	Gazole	-	-	78

* Poly S : polysulfure organique (TPS 37)

DMDS : di-méthyl di-sulfure

DMS : di-méthyl sulfure

NBA : n-butyl amine

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'activation par au moins du soufre ou un composé soufré d'un catalyseur d'hydrocraquage d'une charge à base d'une coupe pétrolière, réalisée avant le traitement de la charge (charge nominale) par injection d'une charge liquide distincte de la charge nominale sur le catalyseur.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite charge liquide est une coupe pétrolière légère laquelle est un kérosène (ou jet fuel) ou un gazole (ou diesel).
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel ladite coupe pétrolière légère est issue de la colonne de distillation atmosphérique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'activation par du soufre est réalisée in situ c'est-à-dire dans la zone d'hydrocraquage, entre 0,3 et 30 MPa, sous atmosphère d'hydrogène, par injection à une température inférieure à 250°C d'une charge liquide distincte de la charge (nominale) à traiter, en injectant également un composé azoté à une température inférieure à 270°C.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel la température de ladite injection est comprise entre 120 et 180°C.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5 dans lequel ladite charge liquide (coupe légère) est sensiblement exempte de dioléfines et oléfines et à un indice de brome inférieur à 5.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le soufre nécessaire à l'activation provient soit de ladite charge liquide qui comporte alors une teneur en soufre comprise entre 0,1 et 3% poids, soit

d'un composé sulfuré ajouté lors dudit procédé d'activation.

- 5 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ledit composé sulfuré est choisi dans le groupe constitué par le sulfure de carbone, les sulfures comme le diméthyl sulfure, le soufre colloïdal, les disulfures comme le diméthyl disulfure, les composés thiophéniques, les mercaptans, les polysulfures organiques, les composés contenant du soufre associé à d'autres fonctions et les composés sulfurés susceptibles de se transformer en sulfure d'hydrogène dans les conditions opératoires de ladite activation.
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 dans lequel ledit composé azoté est choisi dans le groupe constitué par les amines primaires, secondaires et tertiaires, des composés contenant un ammonium quaternaire, les arylamines comme les composés de la famille de l'aniline, les pyrroles et ses homologues, les pyridines, les nitriles, les urées et les thiourées, l'ammoniac, 15 les dérivés nitrés, nitreux ou nitrosés, et tout autre composé basique ou susceptible de se transformer en composé basique.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 dans lequel, au cours de ladite injection de charge liquide et d'azote, la température est progressivement ou en discontinu augmentée jusqu'à une température comprise entre 280 et 400°C, injection à l'issue de laquelle, la charge (nominale) de l'unité est introduite.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel :
- (a) le catalyseur, avant son entrée dans la zone d'hydrocraquage a reçu (ex situ) les quantités de soufre et d'azote nécessaires à la sulfuration des oxydes et à la passivation des sites acides et
 - (b) le catalyseur est chargé dans la zone d'hydrocraquage laquelle est purgée sous azote puis mise sous atmosphère hydrogène, portée à une température inférieure à 250°C,
 - (c) une charge liquide distincte de la charge (nominale) ayant une

teneur en soufre supérieure à 0,1% poids et une teneur en azote inférieure à 0,5% poids est alors injectée pour provoquer l'activation du catalyseur.

- 5 12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ladite charge liquide est injectée entre 120 et 180°C.
13. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ladite charge liquide a une teneur en soufre supérieure à 0,3% poids.
14. Procédé selon la revendication 11 dans lequel ladite charge liquide a une teneur en azote inférieure à 0,5% poids.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14 effectués sans ajout supplémentaires de soufre et d'azote à ladite charge liquide, (en dehors du soufre et de l'azote qu'elle renferme déjà).
- 15 16. Procédé selon l'une des revendications 11 à 15 dans lequel à l'issue de la procédure d'activation du catalyseur, réalisée avec augmentation progressive ou discontinue de température jusqu'à une valeur comprise entre 310 et 370°C, la charge (nominale) de l'unité est alors introduite.
- 20 17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16 dans lequel ladite charge liquide est une coupe pétrolière de type kérosène ou gasole.
18. Procédé selon la revendication 17 dans lequel ladite charge liquide est issue de la colonne de distillation atmosphérique.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel le catalyseur au moins partiellement présulfuré ex situ est activé ensuite in situ.
20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel un catalyseur sulfuré et azoté ex situ est activé ensuite in situ.
21. Procédé d'hydrocraquage dans plusieurs réacteurs en série ou en parallèle, les catalyseurs différents ou identiques dans chacun de ces réacteurs étant activés ensemble ou à des périodes différentes selon l'une des revendications 1 à 20.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9014128
FA 449253

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	EP-A-0 064 429 (IFP) * Revendications 1-9 *	1-3,5-8

X	US-A-3 992 284 (STOLFA et al.) * Revendications 1-9; colonne 4, ligne 9 *	1-3,5-8 ,21
Y		4,9-20

X	GB-A-1 309 457 (UOP) * Revendications *	1-3,5-8

Y	US-A-4 485 006 (BICERUGLA) * Revendications *	11-13, 16-20

Y	EP-A-0 335 754 (EUROCAT) * Revendications *	4,9-10, 14-15

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B 01 J G 10 G
Date d'achèvement de la recherche 22-07-1991		Examineur MICHIELS P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 150 (3.82) (P0413)